

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003971369

WPI Acc No: 1984-116913/\*198419\*

XRAM Acc No: C84-049317

XRPX Acc No: N84-086313

Toner mfr. for developing electrostatic latent image - by dispersing hydrophobic positively charged silica powder, resin monomer and initiator in medium contg. negatively charged silica powder

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59053856	A	19840328	JP 82164574	A	19820921	198419 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82164574 A 19820921

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59053856	A	14		

Abstract (Basic): JP 59053856 A

Toner materials contain hydrophobic, positively charged silica fine powder, a synthetic resin monomer and a polymerisation initiator. These materials are dispersed in a medium which contains hydrophilic, negatively charged silica fine powder and which is hardly compatible with the above monomer. Then, suspension polymerisation is carried out.

The pref. ratio of the hydrophobic, positively charged silica fine powder and the monomer is 50 wt% or less, more pref. 10-0.1 wt%: 100 wt%. That of the hydrophilic, negatively charged silica fine powder and the monomer is 10 wt% or less, more pref. 5-0.1 wt%: 100 wt%.

The invention produces new, negatively charged toner for developing electrostatic latent images. Grain size distribution is narrow and toners produced have proper grain size and good fluidness, and furthermore, produces high quality images.

0/0

Title Terms: TONER; MANUFACTURE; DEVELOP; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; DISPERSE; HYDROPHOBIC; POSITIVE; CHARGE; SILICA; POWDER; RESIN; MONOMER; INITIATE; MEDIUM; CONTAIN; NEGATIVE; CHARGE; SILICA; POWDER

Derwent Class: A89; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B05; A12-L05C; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0008 0231 2066 2083 2106 2557 2572 2651 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 031 04- 347 393 512 532 536 575 592 593 658 659 679 691 725



公開願出特許

昭59-53856

Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
 7265-2H

公開 昭和59年(1984)3月28日

発明の数	1
審査請求	未請求
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

(全 14 頁)

### ④ トナーの製造方法

特 照 57—164574

出 題 國 57(1982)9月21日

⑦發明者 高木誠一

東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キヤノン株式会社内

發明者 兵主普摩

東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キヤノン株式会社内

出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3-30-2

⑭代 理 人 弁 理 士 丸 島 儀 一

25 26 27

### 1. 発明の名称

## トナーの製造方法

## 2. 肝臓病の経過

疎水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と取合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とはほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

### 3. 発明の作用を説明

本発明は、静電荷電荷を現像する為のトナーの製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その他添加剤を溶解混合し、均一に分散した後、紙や特殊紙、分岐機により、所望の形状を有するトナーを製造してきた。この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るがある種の制限があるが、すなわち、トナー原料の溶解時間にある種の制限がある。たとえ樹脂原料分散体が十分に細く、経済的に可能な製造速度で粉

粉砕し得るものでなくてはならない。この要求から樹脂原料分散体が充分に細く、実際に高速度で微粉砕する場合に微粉砕によつて広い粒径範囲が形成されやすく、比較的大きき割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。さらにこのように所望に脆性の材料は、複写機において現像用に使われる際、断として、さらに微粉砕し、粉化を受ける。トナーの他の必要條件には、貯蔵時に安定であること、凝固しないこと、現像に適した摩擦帯電特性を有していること、優れた像を形成すること、感光体表面などを汚染しないこと、適当な比定着特性を有することであり、これらの必要條件は次のトナー形成法にかせられた付加的條件と紹介せらる。

飼料配合によつて得られ、その性質は、普通食用トナリは、初歩の欠点を克服したものである。よから、西洋牛肉をまふで食をいかに簡便性は必要でなく、球形であるために流動性に得れ、そのため、貯蔵期間が長いである。さらに、

合を適当にコントロールすること、あるいは凝集剤などを使うことによつて熱安定性の優れたトナーを得ることができる。

しかしながら、合一のない安定に懸濁した系で重合を行うと、また、重合によつて均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単量体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の合一を防ぐために懸濁安定剤を使用する。一般に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉末状の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり後者には  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  のごとき難溶性塩類、タルク、粘土、珪酸、埃土のどとき、無機高分子、金属酸化物の粉末がある。

懸濁重合は前記安定剤の選択の他に操作が大切な条件であり、粒子の大きさ、及び重合の安定性がこれによつて決定される。低速操作では

ゲル化を起し重合体粒子が得られない。一方高速操作では小さな粒子径の重合体粒子が得られるが、操作装置への埃土の混入のため廃棄がラジカルの止作用をもつので重合収率の低下及び粒径分布の低下が認められる。

これに関連して、濃比（重合性単量体：水の比）の問題があり、通常は1：5～1：8の範囲であり、水が少なくモノマー濃が多くなるとゲル化して失敗しやすい。又較して、粒径分布の幅が広い。

一方、従来の懸濁重合方法によつては、工業的に30μ以下の重合体粒子を得るのは非常に困難であつた。即ちこれらは重合の進行にともない重合体粒子の粘度がしだいに増すと、粒子は粘着力を増し、操作しても粒子同士の合一を防ぐことができず、粒子径が大きくなつたりゲル化をおこす。この現象を防ぐために安定剤の他に補助剤が用いられる。難性の粘度を増して粒子の合一を防ぐためグリコール、グリセリンなどを添加する方法、水と粒子間の界面張力を

増すために  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  などの電解質を添加する方法等が知られている。

しかしながらこれら方法においても、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径10μ～20μ位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、合一をふせぐ方法がじゅうぶんでないからである。また、重合性単量体と無機質分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単量体又は親水性有機アミン化合物の添加により重合性単量体粒子の界面がカチオン性、又は、アニオン性重合性単量体の添加によりアニオン性帯電している。

一方無機質分散剤は重合性単量体粒子と反対の帯電を有し、このため、重合性単量体粒子の表面をイオンの強固な結合により完全に合一に保護して合一を防ぎ、個数平均径が10～20μ位の微粒子を得る方法が提案されている。

この方法は無機質分散剤に、アニオン性としてコロイダルシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、ゼライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）などを用い、カチオン性として酸化アルミ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）などを用いる。そしてこれらが最終的に得られるトナー微粒子の表面を完全におか

つていのである。ところが、トナーとして満足するためには、摩擦帯電などにより負あるいは正に過剰量の帯電をしなければならぬ。

コロイダルシリカは、それ自体強く負に帯電するため、負帯電のトナーを得ることができる。しかし酸化アルミ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、水中では、かなり強く正帯電となるが、乾燥してトナーとして得るとき、正帯電はひじょうに小さく、実用上問題であつた。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいて、かかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、負帯電性の新規なる静電荷現像用トナーを提供するものである。

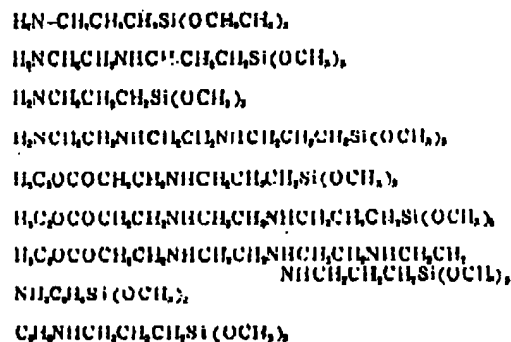
さらに本発明は、粒径分布がせまく、過剰な粘着をもつトナーの製造方法を提供するのである。

さらに本発明は、流動性が良く、操作性のイ

ぐれた粘着剤使用用トナーを提供するものである。

その特徴とするところは、疎水性正帯電性シリカ微粉末と合成樹脂単量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記単量体とはほとんど相溶しない分散媒中に分散させて陽性重合する工程を有するトナーの製造方法にある。

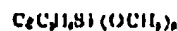
すなわち、疎水性正帯電性シリカ微粉末は、単量体系中に分散させると容易に分散し、分散媒中にかかると単量体系を懸濁しても、まったく分散媒中には出ない。そこでかかる分散媒中に親水性負帯電性シリカ微粉末を分散させておくと、懸濁粒子界面の疎水性正帯電性シリカ微粉末と、分散媒中の親水性負帯電性シリカ微粉末が静電気の引力により結合し、懸濁粒子表面に親水性負帯電性シリカ微粉末が強固に均一に被覆する。そのため懸濁粒子の合一が妨げられ、粒径分布のせまい、微細な粒子が容易に得られる。



或いはポリアミノアルキルトリアルコキシシランなどが得られ、これらは1種または2種以上の混合系で用いてもよい。

疎水化表面処理剤として、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などがある。具体的に述べれば次のようなものである。

γ-クロロプロピルトリメトキシシラン



γ-ブチロキシプロピルトリメトキシシラン

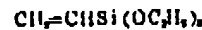
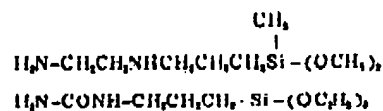


γ-ブチロキシプロピルトリメトキシシラン

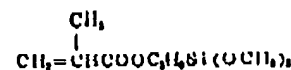
このようにして得られたトナーは流動性が良く、帯電が均一で、粘着性も良好である。

単量体系に含有する疎水性正帯電性シリカ微粉末は単量体100重量部に対して50重量部以下が好ましく、10～0.1重量部がより好ましい。又、分散媒中に含有する親水性負帯電性シリカ微粉末は、単量体100重量部に対して10重量部以下が好ましく、5～0.1重量部がより好ましい。

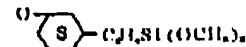
本発明に用いられるシリカ微粉末は、一般的に正帯電性表面処理剤と疎水化表面処理剤を任意に使うことができる。正帯電性表面処理剤として例えば、一般式 $\text{XmSiYn}$ で表わされるものがある。ここでXはアルコキシ基またはクロル原子。m:1又は2又は3。Yは1級～3級アミノ基を有する炭化水素基。n:3又は2又は1。具体的に述べれば次のようなものがある。



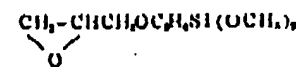
γ-ブチロキシプロピルトリメトキシシラン



β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン



γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



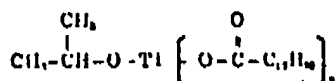
γ-ブチロキシプロピルトリメトキシシラン



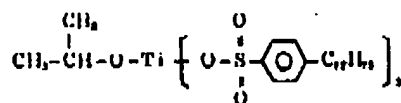
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピル  
メチルジメトキシシラン



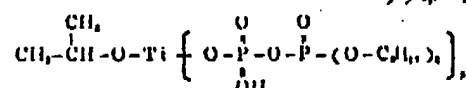
イソプロピルトリイソステアロイルチタネート



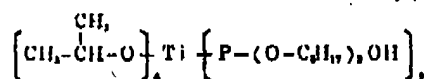
イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート



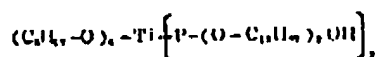
イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフエート)チタネート



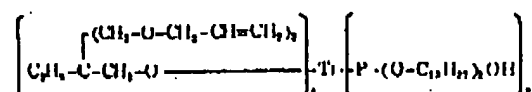
テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート



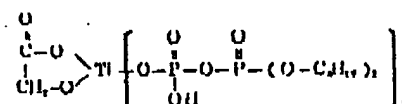
テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート



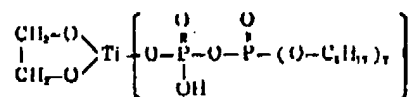
テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)オキシエチレートチタネート



ビス(ジオクチルバイロホスフエート)エチレンチタネート



シリカ微粉末の処理方法としては、一般的で良い。例えばシリカ微粉末を焼成しておき、

これに処理剤の希酸を少しずつ加えて処理することができる。また、気相中で、シリカ微粉末に処理剤もしくはその酢酸を気化して吹きつけるなどの方法がある。

処理剤は、正帯電性表面処理剤を処理してから初めて疎水性表面処理剤を処理しても良いし、適当な割合で両表面処理剤を混合して同時に処理しても良い。また、数種の処理剤を用いても良い。

本発明に用いる親水性負帯電性シリカ微粉末としては、一般的なものを用いられるが、例えば、アエロジルφ130、φ200、φ300、φ380(日本アエロジル社)を用いることができる。

本発明では、アニオン性重合性単体を同時に用いても良い。

本発明に用いられるアニオン性重合性単体としては次のようなものがある。2-アクリルアミド-2-メタクリロイルエチルアミン塩、メタロールアクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、

メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸グリシジル、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アジッドホス-オキシエチルメタクリレート、がある。

但し、これらの物質は重合性単体粒子中に共存することが必要な条件であり、その故に水溶性有機アミン類は使用することができない。しかしイオン性重合性単体は水溶性であつても重合の進行にともない共存することにより重合体粒子の一部となり水相に共存することがない。

本発明において用いられる溶剤を分散媒は、例えば、いずれか適当な安定化剤、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルローズ、メチルヒドロプロピルセルローズ、エチルヒドロプロピルセルローズ、カルボキシメチルセルローズのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、アセトン、カミアルゲン塩、セリン、カ

ゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ペントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化ナタン、水酸化トリウム等を水性相に包含させて使用できる。この安定化剤は連続相中で安定化する量、好ましくは約0.1~10重量%の範囲内である。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために0.001~0.1重量%の範囲内の界面活性剤を使用することもよい。これは上記分散安定化剤の所謂の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アトプデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタール硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホンジフェニル炭素-4,4'-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スル

ホキシド、ラウロイルパーオキシド等を使用してモノマーの重合を行わせることができる。一般的にはモノマーの重量の約0.5~5%の開始剤で十分である。

重合温度は通常50℃~120℃であるが、低温の方が均一な重合が行なわれるようになる。

モノマーとしては本発明において、トナーの重合性粒子を形成するための重合性単量体の具体例としては、 $\alpha$ - $\beta$ 不飽和単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクタルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フエニルスチレン、 $\alpha$ -クロロスチレン、 $\alpha$ - $\beta$ -ジクロロスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレン単量体が最も好ましい。尚の

ホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゾ-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4'-ジアゾ-ビス- $\beta$ -ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化剤を同時に加え、できた懸濁液を小さな乳化重合粒子で得るので水溶性の増粘剤、例えば余量増粘剤を加えて水相での乳化重合を防ぐこともよい。又、媒体の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のためにNaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの塩類を用いることも可能である。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キヌメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオ

キシド系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクタール、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フエニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクタール、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-オクタール、メタクリル酸フエニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミ

ノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類などを挙げることができる。

本発明に係る重合体は重合に際して架橋剤を存在させて重合し架橋重合体としてもよい。好ましく用いられる架橋剤としては主に重合性の二官能化合物を二個以上有する化合物であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびそれらの誘導体のような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ト

リエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、1-メチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの如きジエチレン性カルボン酸エステル、N,N'-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどの全てのジビニル化合物および3以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物として用いられる。さらにまた、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ビス(トリクロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどの二価のアルコール類；マレイン酸、フマル酸、メソコニン酸、シ

トラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、インドン酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの無水物またはこれらの低級アルコールとのエステルなどの二価酸類およびその誘導体；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール類およびトリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸類が架橋剤として本発明に用いられる。

かかる架橋剤の単量体への添加量0.005～20重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲が適される。この添加量が多すぎると不溶解となりトナーとして定着性が失われやすくなる。また少なすぎるとトナーの特性である耐久性、保存性、耐摩耗性等の特性が付与しにくくなり、特に熱ロール定着方式の複写機等において電荷により重合体の分子分布の拡大およびその結果としてトナー自体の性質により定着時のオフセット現象を防止するという作用効果を奏しにくくなる。

くくなる。

トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている熱融剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、顔料体も用いることができる。特に顔料体としてはマグネサイトが好ましく、炭素処理したものも良い。

融剤方法は重合開始剤、顔料体、単量体、及び添加剤を均一に溶解、又は分散せしめた単量体系を、融剤安定剤を含有する水相すなわち連続相中に適量の微粒子又はホモミキサー、ホモジナイザ等により分散せしめる。好ましくは単量体溶液が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μ以下の大まさを有する様に溶解速度、時間を調整し、その後は融剤安定剤の作用によりはその状態が維持される様、微粒子の粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は50℃以上、一般的には70℃～90℃の範囲に設定し重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を沈降、固着、デカンテーション、濾心等の如き適当な方法により回収し、乾

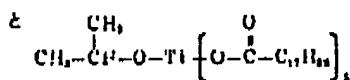
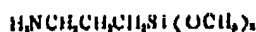
換する。

〔実施例1〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
アゾビスイソブチロニトリル	4g
Lionel Blue KL	10g

(東洋インキ社製)

をTKホモミキサー(特殊工機物製)の如き高剪断力混合装置を備えた容器の中で約10分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。その間、温度は約55℃に昇温した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2gのアエロジルφ300(日本アエロジル社製)微粉末を600gの水に上記TKホモミキ

サーで分散し、70℃に保つた系に、TKホモミキサーの撹拌下に上記スラリーを投入し、4000rpmで30分間撹拌した。そののちこの反応混合系をバドルで撹拌で撹拌し、重合を完結させた。水洗、真空乾燥し、顔料平均径10.2μ、個数分布で6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

このトナーを200/300の炭粉キャリアと10%で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6nC/gを得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

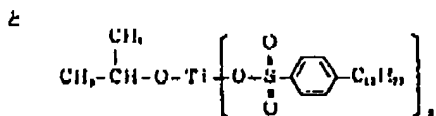
〔実施例2〕

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1g
2-2'-アゾビス-(2,4-ジメチル パレロニトリル)	4g
Pagogen Blue L-7040	15g

(HASF社製)

を実施例1と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジルφ200(日本アエロジル社製)を用いた。水洗、真空乾燥した結果、顔料平均径0.5μ、個数分布で6.35μ以下19%、体積分布で20.2μ以上3%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

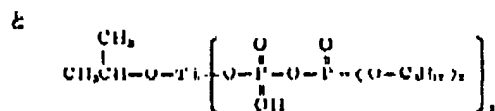
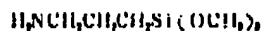
このトナーを200/300炭粉キャリアと10%で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果、-6.8nC/gを得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000で現像したところ良好な画像を得ることができた。

〔実施例3〕

スチレン	180g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
n-ブチルメタクリレート	20g
過酸化ベンゾイル	3g
BL-270(チタン工業社)	100g

を実施例1と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



で処理したものであり、分散液中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジルφ200(日本アエロジル社製)である。水洗、乾燥、乾燥した結果、顔料平均径0.5μ、個数分布で、6.35μ以下21%、体積分布で、20.2μ以上2%(コールターカウンター、100μmアパーチャー使用)を得た。

特開昭59- 53856 (B)

平 続 特 正 特 (自記)

昭和58年11月2日



特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

バーナー100A使用)を得た。

このトナーを200/300ミクロンヤリブと10%で混合ブローオフ法で測定した結果-5.5AC/8を得た。さらにこのトナーをNP-200Jによつて現像したところ、良好な画像を得ることができた。

出願人 キヤノン株式会社  
代理人 丸 島 儀 一



1. 事件の表示

昭和57年 特 許 第184574号

2. 発明の名称

トナーの製造方法

3. 補正をする者

出願人の関係

特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

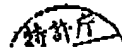
代表者 豊 田 隆 三 郎

4. 代 理 人

居 所 〒146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内(電話758-2111)

氏 名 (8887) 弁理士 丸 島 儀 一



明 細 書

5. 補正の月数

明 細 書

6. 補正の内容

明細書全文を別紙のとおり補正する。

1. 発明の名称

トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

疎水性正帯電性シリカ微粉末と含炭素樹脂中量体と重合開始剤とを含有するトナー材料を、親水性負帯電性シリカ微粉末を含有し、前記中量体とほとんど相溶しない分散媒中に分散させて懸濁重合する工程を有するトナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、静電荷電下を現像するためのトナーと其の製造方法に関する。

従来、トナーは一般に熱可塑性樹脂中に着色剤、その微細加剤を溶解混合し、均一に分散した後、均質して、微粉砕後、分散媒により、所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るが、その用材料の製造設備は高価である。

また、均質方法を用いて得られるトナー

は、粉砕されやすくするために、その材料がある程度脆性をもっていないてはならない。しかし、あまりにも脆性の高いものは、微粉化され過ぎてしまい、適切な粒度分布のトナーを得るために微粉をカットしなくてはならず、そのためコストアップにつながる。また、複写機の現像器の中で、さらに微粉化されてしまう場合もある。また、熱定着性を改善するために低融点の材料を用いたり、圧力定着性の材料を用いた場合、微粉装置、あるいは分級装置の中で融着現象を生じ、造粒生産できない場合が生ずる。

トナーの他の必要條件は、現像に適した静電帯電特性を有すること、優れた像を形成すること、摩擦して性能の劣化がなく、凝固（ブロッキングなど）しないこと、適当な熱あるいは圧定着特性を有すること、感光体表面などを汚染しないこと、などがあげられる。

懸濁重合によって得られる静電帯電現像用トナーは、粉砕法の欠点を克服したものである。すなわち、粉砕工程をまるで含まないために脆性は

化には分散剤の選定と懸浮条件が重要である。低速懸浮では大きな粒子しか得られず、一方高速懸浮では小さな粒子が得られるが、空気の入力による重合体の低下及び重合収率の低下が認められる。また、このような高速懸浮においても重合の進行にともなう重合体の粘度がしだいに増して、粒子の粘着し易い重合中期には粒子の集合を防ぐことができず大きな粒子となる。このような集合を防ぐために、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等の電解質を加えて界面張力を増す方法、グリコール、グリセリン等を加えて分散媒の粘度を増す方法等が知られているが、工業的には30 $\mu$ 以下の粒子を得るのは困難であった。つまり、トナーとして満足する粒径、すなわち個数平均径10 $\mu$ ～20 $\mu$ 位の微細な粒子を得ることはむずかしい。それは、結局、集合を防ぐ方法が充分ではないからである。そこで、重合性単量体と無機分散剤との組み合わせにおいて、カチオン性重合性単量体と無機分散剤の添加により重合性単量体粒子の界面がカチオン性、又は、アニオン性重合

必要でなく、塩形で流動性に傾け、そのため摩擦帯電が均一である。さらに重合を両方にコントロールすること、あるいは架橋剤などを使うことによって定着特性の優れたトナーを得ることができるとする。

しかしながら、集合のない安定に懸濁した系で重合を行うこと、また、重合によって均一な粒径分布を有する微細な重合体粒子を得ることは、技術的にむずかしい。そこで重合性単量体系を水中で懸濁重合するに際し、重合の進行にともない重合体粒子の集合を防ぐために懸濁安定剤を使用する。

特に安定剤として用いられているものは、水溶性高分子と難溶性の微粉状状態の無機化合物に大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール等があり、後者には $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaX}$ （ $\text{PO}_4$ ） $\cdot$  $\text{CaCO}_3$ のごとき難溶性塩類、タルク、粘土、珪酸、珪酸土のごとき、無機高分子、金属錯化合物の粉末がある。

懸濁重合において、粒子の大きさ、重合の安定

性単量体の添加によりアニオンに帯びしている。一方無機分散剤は重合性単量体粒子と反対の荷電を有し、このため、重合性単量体粒子の表面をイオニックな強い結合により完全に均一に被覆して集合を防ぎ、個数平均径が10～20 $\mu$ 位の微細な粒子を得る方法が提案されている。

しかしながら、カチオン性単量体や難水溶性有機アミン化合物は、若干水に溶解するため、粒子が充分安定になるとは言えない。そのため、アニオン性の無機分散剤を十分にひきつけることができず、ゆえに粒度分布も充分狭いとは言えずまた、帯電性にも若干問題がある。

そこで本発明の目的は、かかる懸濁重合によるトナーにおいてかかる欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

すなわち本発明は、負帯電性の新規なる静電帯電現像用トナーの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、粒度分布がせまく、均一な粒径をもつトナーの製造方法を提供するものである。





メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ノオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルエーテル類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリ-1-酸；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などがある。

本発明では、カチオン性モノマーまたは難水溶性有機アミン化合物を同時に用いても良い。

カチオン性モノマーとしては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルア

クリレート、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ノブチルアクリルアミド等、その分子内に官能基を含むモノマーがあげられる。

難水溶性有機アミン化合物としては、次のようなものが本発明に適用出来る。

ヘプタールアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジドデシルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ノルテトラデシルジメチルアミン、アニリン、メチルアニリン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、等がある。

これらイオン性モノマーは、共重合することにより重合体の一部となって、分断線に存在するシリカとイオン的に結合し、膜を安定化せしめる。

重合に際して、次のような架橋剤を存在させて

重合し、架橋重合体としてもよい。

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジエチレンジグリコールジメタクリレート、トリエチレンジグリコールジメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサレンジグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレンジグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジグリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエチルフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエチルフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジプロピルネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸アリル、1,2-ブ

ロビレンジグリコール、1,3-ブタンジオールなど、一般の架橋剤を適宜用いることができる。

これら架橋剤は、使用量が多いと硬直性が劣ることとなる。また使用量が少ないとトナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性等の性質が悪くなり、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないスローフ・オフに付着し、次の紙に転移するというオフセット現象を防ぐことができにくくなる。故に、これら架橋剤の使用量は、モノマー総量に対して0.001～15重量%（より好ましくは0.1～10重量%）で使用するのが良い。

重合開始剤としてはいずれか適当な重合開始剤、例えばアジビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キヌンハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ダイハイドロクロムイルパーオキシド等を使用してモノマーの重合を行なわせることができる。 暫的には、

分散剤の約 0.1~1.0% (より好ましくは 0.5~1.5%) の開始剤で十分である。

本発明において、分散媒は、水に少量の醇、アセトン、アルコール、分散安定化剤を用いてもよい。

分散安定化剤としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルハイドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸およびそれらの塩、デンプン、ガム、アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化ナトリウム、水酸化トリウム等が使用できる。

この安定化剤は連続相中で重合性化合物を安定化する量、好ましくは重合性化合物に対して約 0.1~1.0 重量部の範囲内で用いる。

又、前記無機分散剤の微細な分散のために、重合性化合物に対して 0.001~0.1 重量部の範囲内の界面活性剤を用いることもよい。これは上記

い。又、媒体の粘度をまして粒子の合一を防ぐために、水にグリセリン、グリコールなどを添加することもよい。又、易溶性モノマーの水への溶解度減少のために  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  などの塩を用いることも可能である。

トナーに用いられる着色剤としては、一般に知られている着色剤を用いることができる。さらにカーボンブラック、磁性体も用いることができる。特に磁性体としてはマグネタイトが好ましく、表面処理したものも良い。

懸濁方法は、重合開始剤、単体、及び添加剤を均一に溶解、又は、分散せしめた単体混合物、懸濁安定剤を含む水相すなわち連続相中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは単体溶液が、所望のトナー粒子のサイズ、一般に 30  $\mu$  以下の大きさを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほそそのばせが妨げられるは、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行なえばよい。重合温度は 50℃以上、一般的に

分散安定化剤の添加の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、トチルベンゼン、スルホン酸ナトリウム、テトラチル硫酸ナトリウム、ペンタチル硫酸ナトリウム、ヘキサチル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、テウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3-3-ジスルホンプロフェニルジホ-4, 4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アジ-ジメチルアミン、2, 2, 5, 5-テトラメチル-トリフエニルノタン-4, 4-ジアゾ-ビス- $\beta$ -ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。

又、水に易溶性のモノマーは水中で乳化重合を同時におこし、できた懸濁重合物を小さな乳化重合槽で初めの水溶性の重合禁止剤、例えば金属塩等を加えて水相での乳化重合を妨げるともよ

は 70~90℃の温度に設定して重合を行なう。反応終了後、生成したトナー粒子を沈降、遠心、デカンテーション、濾心等のいずれかの方法により回収し、乾燥する。

(実施例 1)

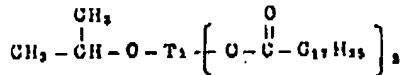
スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉	2g
アゾビスイソブチロニトリル	4g
Liionol B/uo KL	10g

(東洋インキ社製)

を TK ホモミキサー (特許工業 (株) 製) の如き高剪断力混合装置を備えた容器の中で約 10 分間一様に混合した。疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を

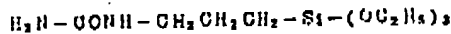


と

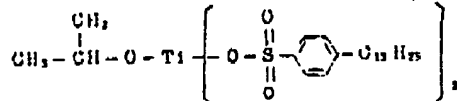


で処理して得られたものである。その間、温度は約 55℃ に昇調した。この時間で上記原料はスチレンモノマー中に均一に分散した。

2g のアエロジル + 300 (日本アエロジル社製) 微粉末を 600g の水に上記 TK ホモミキサーで分散し、70℃ に保つた系に、TK ホモミキサーの



と



で処理して得られたものである。又、親水性負帯電性シリカ微粉末には、アエロジル + 200 (日本アエロジル社製) を用いた。水洗、乾燥した結果、個数平均径 9.5μ、個数分布で 6.35μ 以下 19%、体積分布で 20.2μ 以上 3% (コールター・カウンター、100μ アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法によりトリガを測定した結果 -6.2μC/g を得た。さらにこのトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な画像を得ることができた。

(実施例 3)

スチレン	150g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	2g
n-ブチルメタクリレート	20g
酢酸化ベンゾイル	3g

攪拌下に上記スラリーを投入し、4000 rpm で 30 分間攪拌した。そのうちの反応混合系をバドルで攪拌で攪拌し、混合を完結させた。水洗、乾燥した結果、個数平均径 10.2μ、個数分布で 6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 3% (コールター・カウンター、100μ アパーチャー使用) を得た。

このトナーを 200/300 の鉄粉キャリアと 10% で混合、ブローオフ法で、トリガを測定した結果、-5.6μC/g を得た。さらに、このトナーを二成分現像剤とし、NP-5000 で現像したところ良好な画像を得ることができた。

(実施例 2)

スチレン	200g
疎水性正帯電性シリカ微粉末	1g
2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルピロニトリル)	4g
Pa/logen B/uo L-7040	15g

(BASF 社製)

を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

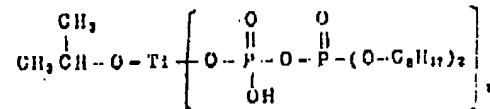
疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を



を実施例 1 と同様の操作で懸濁重合した。

疎水性正帯電性シリカ微粉末はシリカ微粉末を  $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

と



で処理したものであり、分散液中に含有させた親水性負帯電性シリカ微粉末はアエロジル + 200 (日本アエロジル社製) である。水洗、乾燥、乾燥した結果、個数平均径 8.9μ、個数分布で、6.35μ 以下 21%、体積分布で、20.2μ 以上 2% (コールター・カウンター、アパーチャー 100μ 使用) を得た。

このトナーを 200/300 鉄粉キャリアと 10% で混合ブローオフ法で測定した結果 -5.5μC/g を得た。さらにこのトナーを NP-2000 を用いて現像したところ、良好な画像を得ることができた。